

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações

Electrochemical Impedance Spectroscopy: Basic Principles and Some Applications

Davi L. Ferreira,^a Edson M. Alves,^b Gilmar R. de Sousa,^b Paulo H. B. Ferreira,^b José M. A. Figueiredo,^c Natália B. Leite,^{a,b,d} Jéferson A. Moreto^{a,b,d*}

^a Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Avenida Doutor Randolpho Borges Júnior, Univerdecidade, CEP 38064200, Uberaba-MG, Brasil.

^b Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa de Multicêntrico de Pós-graduação em Química, Avenida Doutor Randolpho Borges Júnior, Univerdecidade, CEP 38064200, Uberaba-MG, Brasil.

^c Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, Av. Antônio Carlos, CEP 30123-970, Belo Horizonte-MG, Brasil.

^d Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Avenida Doutor Randolpho Borges Júnior, Univerdecidade, CEP 38064200, Uberaba-MG, Brasil.

*E-mail: jeferson.moreto.uftm@gmail.com

Recebido em: 26 de Janeiro de 2022

Aceito em: 2 de Agosto de 2022

Publicado online: 13 de Setembro de 2022

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a powerful tool for investigating material properties and the reactions that take place at the electrode interface. EIS has some advantages when compared to other electrochemical techniques, such as: (i) the use of slight signals that do not change the electrode properties, (ii) the possibility of studying corrosion reactions, as well as measuring corrosion rates in low conductivity and (iii) determination of the electrical double layer capacitance and charge transfer resistance in a single measurement. Although there are numerous works in the literature that report the advantages of the EIS technique, there is a need for detailed work on the mathematical tooling, as well as some simple applications. In this sense, this bibliographic review work presents the historical context of the EIS technique, the basic principles and some applications in the areas of corrosion of metallic materials, supercapacitors and lithium-ion batteries.

Keywords: EIS; EIS and its applications; Interfacial reactions; literature review.

1. Introdução

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) teve origem entre os anos 1880 e 1900, quando o matemático Oliver Heaviside introduziu o cálculo operacional a fim de apurar as equações diferenciais de circuitos elétricos. Segundo relatos, Heaviside relacionou a impedância de circuitos elétricos com a transformada de Laplace, estabelecendo um operador complexo S .^{1,2} Nesse mesmo período, o físico alemão E. Warburg propôs que a impedância observada em um dielétrico poderia ser associada a um processo difusional e aplicou a técnica para reações redox,³ onde desenvolveu a impedância de transferência de massa.⁴

Em 1894, Walther Nernst iniciou de fato os estudos na área, medindo a constante dielétrica de eletrólitos aquosos em diferentes fluídos orgânicos.⁵ Um pouco mais tarde em 1903, Friedrich Krüger combinou os conceitos da teoria de difusão proposta por Warburg com o conceito de capacitor de dupla camada de Helmholtz e, assim, estabeleceu a teoria da polarização, aplicando a técnica no estudo da resposta do eletrodo de mercúrio.⁶ O período compreendido entre 1907 e 1935 foi marcado por inúmeros trabalhos de grande relevância para esta ciência.⁷⁻¹⁰ O conceito de impedância foi utilizado, por exemplo, para medições de sistemas biológicos, incluindo resistência elétrica e capacitância do sangue,¹¹ propriedades coloidais da superfície de células vivas,¹² propriedades elétricas de músculos como impedância e ângulo de fase,¹⁰ dentre outros.

Estudos relevantes também foram realizados pelos irmãos Kenneth Cole e Robert Cole em 1941, os quais apuraram a dispersão e absorção de dielétricos utilizando correntes alternadas e expressaram a teoria para o tempo de relaxamento Havriliak-Negami.¹³ Já em 1947, a pesquisa de John Edward Brough Randles, elaborou um circuito equivalente para estudar a cinética das reações de adsorção em eletrodos de mercúrio idealmente polarizado.¹⁴ Subsequentemente, os estudos do grupo liderado por Israel Epelboin utilizaram a impedância no estudo da cinética de eletrodeposição de níquel em diferentes tipos de soluções.¹⁵

Com o desenvolvimento de softwares computacionais, elaborados por volta de 1970,^{4,16} capazes de executar a análise por valores de mínimo quadrado complexo não linear dos dados de impedância, a EIS transfigurou-se então em um instrumento de grande importância para o estudo da eletroquímica.¹⁷ A aproximação da regressão era realizada com o uso de um circuito elétrico equivalente (CEE), ferramenta que se tornou o principal método para entendimento dos dados de impedância, sendo que a comprovação dos resultados podia ser verificada utilizando

a transformada integral, conhecida como transformada de Kramers-Kronig,^{18,19} que não depende dos processos físicos envolvidos.⁴

A EIS se baseia na teoria de sistemas lineares invariantes no tempo, os quais demonstram peculiaridades mais simples do que os sistemas não-lineares. A técnica permite a caracterização de forma detalhada das propriedades de interface do eletrodo e da solução estudados.²⁰ Esse procedimento permite analisar o comportamento geral de um sistema complexo, mesmo que haja uma quantidade elevada de processos relacionados ocorrendo em diferentes velocidades. A EIS é amplamente utilizada em estudos que envolvem transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, e abrange inclusive o estudo de processos cinéticos eletroquímicos complexos, tais como sensores,²¹ células fotovoltaicas^{22,23} baterias de íon-lítio (LIBs) e sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos.^{24,25}

A técnica de EIS vem sendo amplamente utilizada para estudar o processo de corrosão global de ligas de alumínio (Al), ligas de titânio (Ti) e materiais funcionalizados com filmes finos na área de ciência e engenharia dos materiais. Trabalhos recentes abordam a utilização da técnica de EIS no estudo do processo de corrosão da liga Ti-6Al-4V funcionalizada com filmes finos de Nb₂O₅ e a-C:H para aplicações biomédicas.^{26,27} A EIS também tem sido uma ferramenta extremamente importante no estudo do processo de corrosão de ligas de alumínio (Al) utilizada pela indústria aeronáutica.²⁸⁻³⁰

A EIS tem uma importância significativa como ferramenta de estudo em laboratórios no que diz respeito à células de combustível,³¹ eletrólitos sólidos e líquidos, vidros,²² polímeros condutores em superfície de carbono,³² sensores de gás tóxicos usando semicondutores óxido de metal,³³ avaliação do comportamento de camadas passivas de escala nanométrica, investigação e determinação de estrutura eletrônica dos semicondutores utilizados em células fotovoltaicas, dentre outros.³⁴⁻³⁶ Outra aplicação da EIS ocorre em estudos de proteção de ligas e metais revestidos por polímeros, segmento que tem crescido muito nos últimos anos.³⁷ Por fim, os trabalhos mencionados destacam a versatilidade e aplicabilidade da EIS no mundo moderno. Embora existam inúmeros trabalhos na literatura que relatam as vantagens da técnica de EIS, sente-se a necessidade de trabalhos detalhados sobre o ferramental matemático, bem como algumas aplicações simples no dia-a-dia. As próximas seções deste artigo de revisão tratarão de conceitos físicos fundamentais para um maior entendimento da técnica.

2. Sistemas lineares

Designaremos por “sistema” uma porção de matéria delimitada por uma fronteira (que pode ser adiabática, fechada ou aberta). Nas condições do equilíbrio termodinâmico, o espaço de fase do sistema é estacionário, isto é, todas as variáveis termodinâmicas que o caracterizam não dependem

do tempo. Isso significa que não há fluxo macroscópico de energia ou matéria no volume do sistema ou através de sua fronteira. Como exemplo, podemos imaginar uma solução eletrolítica dentro de uma cuba e em equilíbrio com um banho térmico.

A fim de se estudar experimentalmente um sistema, deve-se perturbá-lo com um campo de força externo e mensurar o movimento da matéria decorrente da ação desse campo assim como da energia liberada pelo sistema através de sua fronteira. Em outras palavras, a aplicação de um campo de força desloca o sistema do equilíbrio termodinâmico e produz uma densidade de corrente de matéria, carga ou energia no mesmo. Se a intensidade do campo aplicado não for muito grande, a “resposta” do sistema, isto é, as densidades de corrente geradas são linearmente proporcionais à “excitação” (força). Temos assim uma relação de causa e efeito, relacionadas por uma equação linear. Nessas condições, dizemos que o sistema é operado no regime da termodinâmica de não equilíbrio linear.³⁸ Os coeficientes que relacionam o efeito com a causa são conhecidos como coeficientes de Onsager e as relações específicas para cada tipo de efeito e sua causa, conhecidas como relações constitutivas. A formulação da termodinâmica de não-equilíbrio linear depende da hipótese do “equilíbrio local”, isto é, assume-se que, embora o sistema não se encontre nas condições de equilíbrio (e, portanto, as Leis da Termodinâmica não se aplicam), localmente, ou seja, em cada porção de matéria suficientemente pequena do sistema, as condições de equilíbrio prevalecem, ainda que as variáveis termodinâmicas possam variar no espaço e no tempo. Formalmente, temos assim um campo termodinâmico, dependente do espaço e do tempo para cada variável do sistema assim como da excitação associada.

As relações constitutivas recebem nomes diferentes, de acordo com o tipo de sistema e excitação considerado. Quando o efeito é o movimento de matéria ou carga, como os elétrons nos metais e íons em solução, fazemos referência aos coeficientes de transporte. Podemos também ter a resposta devido ao movimento ou criação de dipolos elétricos e magnéticos. Nesse caso, usa-se o termo suscetibilidade (elétrica ou magnética).

As relações constitutivas possuem origem empírica (mas podem ganhar uma interpretação teórica com o uso da Mecânica Estatística) e são utilizadas na determinação das equações dinâmicas para os campos termodinâmicos, tais como a equação de difusão, a equação de Navier-Stokes, de Nernst-Planck, dentre outras. Além disso, no caso eletromagnético, deve-se levar em conta o uso dos coeficientes fenomenológicos (transporte e suscetibilidade) nas equações de Maxwell para a matéria.

O caso mais simples de excitação ocorre quando o campo de força é uniforme e estacionário. Entretanto, essa não é a regra, pois as informações mais relevantes são obtidas com a aplicação de campos dependentes do tempo e,³⁸ no caso de sistemas extensos, também do espaço. No caso particular das excitações eletromagnéticas, podemos então considerar

primeiramente o caso simples de um campo elétrico estático e uniforme (DC) aplicado no sistema. Imediatamente após à aplicação desse campo, ocorre um movimento de cargas e dipolos elétricos,³⁸ pois o sistema é retirado da condição de equilíbrio (período transiente). Depois de algum tempo, uma condição estacionária e fora do equilíbrio é alcançada. Se o sistema for isolado (fronteiras adiabáticas) ou fechado, todo o movimento de matéria cessa, ainda que possam existir em seu volume gradientes de concentração de cargas ou a existência de dipolos (polarização). Se o sistema for aberto (fronteira permeável), pode ocorrer transporte de carga através dessa fronteira (ou da região do sistema que possui esse tipo de fronteira). O exemplo clássico é uma peça metálica ligada a uma diferença de potencial.

2.1. A resposta a um campo uniforme e estacionário

Se a intensidade do campo elétrico for suficientemente pequena, a observação mostra que há uma relação linear entre a densidade de corrente \mathbf{J} (A/m²) e o campo elétrico \mathbf{E} na forma $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ onde σ é a condutividade do material (assumindo-se uma amostra homogênea) e que depende da temperatura, da constituição molecular/atômica, mas não pode depender do campo \mathbf{E} . Portanto, nas condições de equilíbrio local, essa equação é válida e é conhecida como lei de Ohm e a condutividade é o coeficiente de transporte associado. Um caso tecnologicamente relevante onde a condição linear não se aplica inclui os dispositivos eletrônicos de estado sólido, tais como os diodos e transistores.

Considere uma peça de material condutor, com comprimento l , seção reta A e condutividade σ . A corrente elétrica I nesse material, vale $I = |\mathbf{J}|A = \sigma A|\mathbf{E}| = \sigma AV/l$, ou seja, $I = R^{-1}V$, onde $V \equiv |\mathbf{E}|l$ e $R \equiv l/(\sigma A)$ é a resistência elétrica dessa peça. Além da resposta de transporte, ocorre também a resposta dielétrica. Essa peça é conectada à fonte da diferença de potencial através de contatos de alta condutividade. Portanto, existe uma carga induzida nesses contatos dada por $Q_0 = C_0V = \epsilon_0 A l^{-1} |\mathbf{E}|$, onde C é a capacitância de vácuo (sem a presença da peça). A polarização do material (densidade de dipolos elétricos induzidos) é proporcional ao campo aplicado e induz uma carga de polarização contrária ao campo aplicado, dada por $Q_{ind} = -k|\mathbf{E}|A$. Portanto, a carga total na superfície longitudinal (ao longo da direção do campo) vale: $Q_0 + Q_{ind} = Q_0 - \epsilon_0 k A |\mathbf{E}| = \epsilon_0 A V l^{-1} \rightarrow Q_0 = \epsilon_0 (1 + k) A l^{-1} V \equiv CV$, onde C é a capacitância do capacitor contendo a peça no lugar do vácuo. Observe que essa capacitância é definida em termos da carga Q_0 , que é a carga efetivamente liberada pela fonte de potencial elétrico. O valor $1 + k$ é a resposta (susceptibilidade elétrica) do material ao campo aplicado (excitação), e depende da temperatura e da constituição molecular do material, mas não depende da intensidade do campo.

Dessa forma, temos dois tipos principais de resposta a um campo DC: a resistência e a capacitância. Essa resposta explica muito bem as observações em amostras sem a

presença de íons. No caso de soluções iônicas, tais como baterias e células eletrolíticas, a resposta é mais complicada e será discutida nas seções posteriores desse trabalho.

2.1.1. A resposta às excitações harmônicas: a admitância

A resposta de um sistema linear a uma excitação dependente do tempo é capaz de fornecer informações valiosas sobre as propriedades do material e, por isso, são amplamente utilizados em experimentos e testes de amostras e dispositivos. Vários perfis temporais podem ser utilizados, seja em experimentos e testes elétricos, magnéticos, acústicos, elásticos, etc. Um caso de grande relevância e utilidade é a análise da resposta aos campos harmônicos, isto é, campos que oscilam com uma frequência específica. O estudo da resposta de um sistema linear sujeito a uma excitação harmônica definida por uma varredura de diversas frequências é chamado de espectroscopia de impedância. No caso de amostras e dispositivos o nome utilizado é Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS).

A teoria da espectroscopia de impedância utiliza o conceito da admitância teórica, que é a resposta do sistema a uma excitação harmônica complexa da forma $V(t) = e^{j\omega t}$, onde ω é a frequência da excitação. Naturalmente, esse tipo de excitação não tem caráter físico, pois se trata de um número complexo e que não pode ser implementado por um dispositivo real. Entretanto ela é bastante conveniente na análise das equações dos campos termodinâmicos na condição de equilíbrio local, pois as derivadas temporais ganham um caráter polinomial, dada a característica da função exponencial. Então, para o caso de sistemas lineares, podemos escrever: $I(t; \omega) = Y(\omega)V(t; \omega)$, onde $Y(\omega)$ é a admitância do sistema. Em outras palavras, a resposta de um sistema linear a uma excitação harmônica complexa também é harmônica, na mesma frequência da excitação e cujo coeficiente de proporcionalidade depende apenas da frequência (não depende do tempo). Pode-se mostrar que esse é o caso do transporte elétrico ôhmico e da resposta dielétrica. Nesse caso, tanto a condutividade quanto a constante dielétrica são funções da frequência, além da temperatura e da composição do material.

A resposta de um sistema a uma excitação dependente do tempo arbitrária pode então ser escrita em termos da admitância teórica, conforme mostrado a seguir. Seja $\tilde{V}(\omega)$ a transformada de Fourier do sinal de excitação, isto é:

$$\tilde{V}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} V(t) e^{-j\omega t} dt \quad (1)$$

Nesse caso, a resposta $I = I(t)$ é então dada por:

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{I}(\omega) e^{j\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} Y(\omega) \tilde{V}(\omega) e^{j\omega t} d\omega \quad (2)$$

Inserindo-se a equação (1) e invertendo-se a ordem de integração, obtemos:

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-u)V(u) du = \int_0^t G(t-u)V(u) du \quad (3)$$

onde, na última etapa, considerou-se excitações causais, isto é, excitações que se anulam para tempos negativos (que é o caso real, pois o sinal de excitação é aplicado no tempo zero, por convenção). A função G (Equação 4) é conhecida como função de transferência e, em consequência da inversão da ordem de integração, é dada por:

$$G(t-u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Y(\omega) e^{j\omega(t-u)} d\omega \quad (4)$$

A função de transferência possui diversas propriedades notáveis:

(i) A Função G é invariante por translações no tempo. Se alterarmos a origem da medida do tempo de observação de zero para t_0 , tanto o argumento t quanto u são alterados, de forma que o argumento de G não é alterado e, portanto, não viola a observada invariância por translação no tempo do Universo;

(ii) A função G é real;

(iii) Pode-se mostrar que,³⁹ se a admitância teórica for calculada a partir do uso das equações da termodinâmica de não equilíbrio linear, isto é, calculada com o uso de uma excitação não-física, mas a partir das equações de campo termodinâmico empíricas, então a função de transferência é causal, significando que ela se anula para valores negativos de seu argumento;

(iv) Como resultado, a corrente medida também é causal, como segue imediatamente da Equação 1:

$$I(t) = \int_0^t G(t-u)V(u) du \quad (5)$$

Pois se $u > t$ o argumento de G é negativo. Dessa forma, a resposta do sistema depende somente do sinal anteriores ao tempo de excitação, ou seja, o futuro não influencia o passado, que é a condição básica de causalidade. Vemos assim que, embora a admitância teórica seja definida para uma excitação puramente matemática, ela descreve a resposta do sistema para uma excitação temporal real e arbitrária.

2.1.2. A excitação harmônica e o efeito transiente

A resposta de um sistema a uma excitação dependente do tempo também inclui, assim como no caso DC, um regime transiente. Esse regime já está incluso na expressão (3) para o caso de uma excitação com perfil temporal arbitrário. Uma condição de grande aplicabilidade são as excitações harmônicas, isto é, excitações do tipo $V(t) = \Theta(t)\cos(at)$, onde Θ é a função degrau unitário, e garante que a excitação somente é ativa para valores positivos do tempo (isto é, o equipamento é ligado em $t=0$). Inicialmente, a resposta não possui um caráter harmônico puro. Por exemplo, considere o caso do circuito mais simples, uma espira de resistência R em série com a sua indutância L . A impedância vale $Z(\omega)$

$R + i\omega L$ e pode-se mostrar, usando-se técnicas de análise complexa,^{39,40} que a função de transferência é dada por:

$$G(t-u) = \frac{1}{L} e^{-\frac{R}{L}(t-u)} \quad (6)$$

Portando, a resposta, isto é, a corrente elétrica no circuito é dada pela Equação (7) e escrita como:

$$I(t) = \frac{1}{L} \int_0^t \cos(au) \exp\left(-\frac{R}{L}(t-u)\right) du = \frac{\cos(at - \phi)}{\sqrt{R^2 + (La)^2}} - \frac{\cos(\phi)}{\sqrt{R^2 + (La)^2}} \exp\left(-\frac{Rt}{L}\right) \quad (7)$$

Vê-se a existência do termo transiente (a exponencial decrescente) e o termo harmônico puro, com a mesma frequência da excitação, e deslocada em fase. Ou seja, para tempos muito curtos, comparáveis ao tempo característico do circuito L/R , a medida da impedância é instável, pois a corrente não possui um caráter harmônico puro. O mesmo efeito ocorre com os sistemas de interesse da eletroquímica, tais como baterias e células eletrolíticas. Nesse caso, além do tempo de relaxação da indutância de espira, podem ocorrer múltiplos tempos de relaxação, associados aos diversos processos de transporte e resposta dielétrica do sistema. Uma medida de impedância de boa qualidade deve assegurar que a relaxação do maior tempo característico foi considerada, isto é, um número suficiente de ciclos de amostragem da excitação deve ser aplicado a fim de permitir a relaxação e somente então, a corrente medida é descrita, com boa precisão, pelo termo harmônico puro.

2.1.3. A resposta harmônica e a espectroscopia de impedância

No regime harmônico, a resposta do sistema praticamente não mais apresenta a memória do momento em que a excitação foi ligada. Ou seja, tudo se passa como se a excitação não apresentasse o termo de pulso unitário, e fosse descrita por uma (irreal) excitação de duração infinita. Nessas condições, a resposta, dada pelas Equações 3 e 4,³⁸ fica:

$$I(t) \cong \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{Z(\omega)} \exp(i\omega(t-u)) \cos(au) d\omega du = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{Z(\omega)} \exp(i\omega t) [\delta(\omega - a) + \delta(\omega + a)] = \frac{V_0}{|Z(a)|} \cos(\alpha t - \phi(a)) \quad (8)$$

Temos assim a quinta propriedade notável da função de transferência:

$$(v) I(t) \cong \frac{V_0}{|Z(a)|} \cos(at - \phi(a)) = \text{Re} \left(\frac{V_0}{Z(a)} e^{j\omega t} \right) \quad (9)$$

onde $Z \equiv Y^{-1}$ é a impedância do sistema e $\phi(a)$ é a fase da impedância. Ou seja, ainda que a admitância seja uma função teórica, a resposta real do sistema a uma excitação harmônica real (tipo cosseno ou seno) se manifesta, após o período transiente, também como uma resposta harmônica, na mesma frequência da excitação, normalizada pelo módulo da impedância e deslocada por uma fase constante igual à fase da impedância.

Assim, o fundamento físico da espectroscópica de impedância reside na Equação 9, desde que se tome o cuidado de esperar que o período de estabilização pós-transiente seja obedecido no processo de medida. Nessas condições, pode-se fazer uma varredura na frequência de excitação e obtém-se o módulo da impedância diretamente da razão V_0/I_0 e sua fase é a fase da resposta em relação à excitação. Uma vez obtida a dependência funcional da impedância (ou admitância) teórica com a frequência, é possível estabelecer as propriedades materiais do sistema derivadas dos modelos da termodinâmica linear. No caso da EIS, a condutividade, a resposta dielétrica e o coeficiente de difusão dos vários processos que ocorrem em uma bateria, em uma célula eletrolítica e outros sistemas materiais de interesse.

3. Circuitos Elétricos

O uso da técnica de EIS possui como base conceitual circuitos elétricos de corrente alternada.⁴¹ Para compreender melhor os fundamentos dessa análise, é preciso, inicialmente, relembrar os conceitos de resistor, capacitor e indutor, elementos de circuito apresentados na Figura 1.

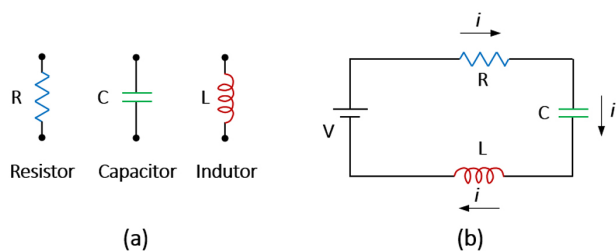


Figura 1. (a) Representação de cada elemento de circuito e (b) Representação de um circuito RLC

Na Figura 1, os elementos R e C são apresentados discretamente – e de fato esse é o procedimento padrão na análise do espectro de impedância – adicionado do elemento indutor, que representa a indutância irremovível da espira de corrente formada pela amostra ou dispositivo sob medida e o cabeamento correspondente. Essa indutância é decorrência direta das equações de Maxwell e deve ser mantida em seu mínimo, afim de não se contaminar a medida espectral com os seus efeitos.³⁸ No caso de medidas espectrais em frequências mais elevadas, para além da rádio-frequência (RF), na região de micro-ondas (MW, acima de 100MHz), efeitos de resistência de radiação também aparecem,

podem ser relevantes e devem ser inclusos como uma resistência (dependente da frequência) adicional no circuito sob medida⁴². É importante salientar que a impedância/admitância teórica deve ser obtida para o circuito fechado (*loop*) completo do sistema sob medida e não apenas para as propriedades da amostra. Isso é particularmente relevante quando os efeitos de transiente são importantes e, nesse caso, a função de transferência deve refletir com fidelidade todas as propriedades eletromagnéticas do loop de mensuração. Condição similar ocorre de forma mais relevante se efeitos magnéticos da amostra também são relevantes.

A não observância do regime transiente promove instabilidade na observação do espectro e implica em severos erros de mensuração e análise. Por essa razão, os *softwares* de controle dos equipamentos de EIS incluem no processo de excitação de cada frequência de varredura um número mínimo de ciclos de excitação anterior ao processo de medida propriamente dito, a fim de se assegurar que a Equação 9 seja atendida.⁴² Essa condição é particularmente relevante nas medidas em frequências muito baixas.

A seguir, apresentamos um resumo mais detalhado dos elementos de circuito, derivados das equações de campo termodinâmicas, bem como o procedimento operacional no tratamento prático das medidas espectrais de impedância.

3.1. Resistor

A habilidade do circuito elétrico se opor ao fluxo das partículas portadoras de carga, no caso o elétron, é definido como resistência elétrica R . Utilizando a Lei de Ohm, dada pela Equação 10, pode-se definir a resistência elétrica como a relação entre o potencial aplicado V e a corrente elétrica, i .⁴³

$$R = \frac{V}{i} \quad (10)$$

onde R é a resistência (Ω), V é a diferença de potencial (V) e i a corrente elétrica gerada (A).

Um experimento de EIS pode ser modelado por um capacitor de placas paralelas condutoras que irão funcionar como eletrodos, situados a uma dada distância l e possuindo uma área representada por A .⁴⁴ Quando o material é submetido a uma diferença de potencial, uma corrente passa através da amostra, e nesse caso a resistência é dada pela Equação 11,⁴²

$$R = \frac{l}{\sigma A} \quad (11)$$

onde σ é a condutividade elétrica ($S\ m^{-1}$), l é o comprimento (m), A é a área da seção transversal (m^2).⁴²

A Figura 2 (a) mostra uma representação esquemática de um condutor homogêneo de seção transversal uniforme, A , e comprimento l percorrido por uma corrente elétrica, i . A Figura 2 (b) apresenta um circuito elétrico constituído

por um resistor, R , e uma fonte de tensão (V), percorrido por uma corrente elétrica, i .

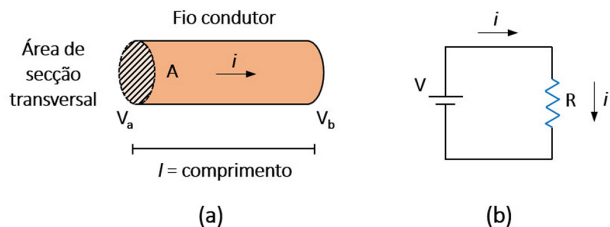


Figura 2. (a) representação esquemática de um condutor homogêneo e (b) circuito elétrico simples contendo um resistor

3.2. Capacitor

Os capacitores, também chamados pelos químicos de condensadores, são dispositivos que armazenam carga elétrica (Q) em condutores isolados, devido à presença de um campo elétrico (E), o qual produz um desequilíbrio interno de carga elétrica.⁴² O capacitor é definido pela sua capacitância (C) e podem ter uma geometria genérica, sendo as mais comuns a planar, a cilíndrica e a esférica.⁴² A Figura 3 apresenta um desenho esquemático de um capacitor de placas planas e paralelas.⁴² As linhas de campo elétrico são idênticas em toda a extensão do capacitor, uma vez que os efeitos de borda foram desconsiderados. Na Figura 3, também foi considerado que a distância entre as placas é muito menor quando comparada às suas dimensões. A capacitância é dada pela Equação 12a:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{l} \quad (12a)$$

onde C é a capacitância (F), ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N m}^2$), caso o capacitor esteja montado no vácuo, ou a constante dielétrica, definida na Seção 1.1, caso exista um material preenchendo o espaço entre as placas; A é a área das placas (m^2) e l é a distância entre elas (m).⁴²

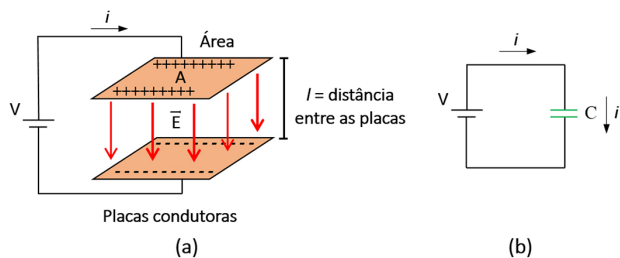


Figura 3. (a) Representação esquemática de um capacitor de placas paralelas e (b) circuito elétrico contendo um capacitor

3.3. Indutor

Um indutor, também chamado de solenoide ou bobina, consiste em um dispositivo que é capaz de armazenar a energia criada em um campo magnético (vide, Figura 4).

Para um indutor a indutância pode ser calculada a partir da Equação 12b. A queda de potencial através dos extremos do indutor pode ser calculada usando a Equação 13.⁴⁵

$$L = \frac{\mu_0 N^2 A}{l - 0,45d} \quad (12b)$$

onde L é a indutância (H), μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$), N é o número de espiras, A é a área de seção transversal do núcleo (m^2) e l é o comprimento da bobina (m).

$$V = L \frac{di}{dt} \quad (13)$$

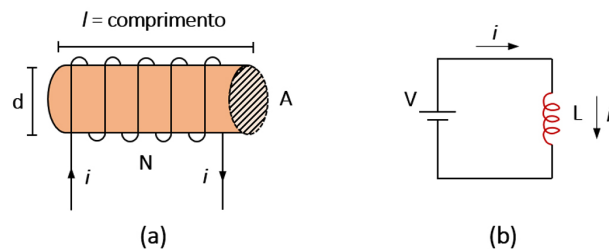


Figura 4. (a) Representação esquemática de um indutor e (b) circuito elétrico contendo um indutor

Esse elemento de circuito elétrico é interessante devido a sua aplicabilidade em células eletroquímicas, onde o comportamento indutivo é induzido pela adsorção de reagentes na superfície de uma amostra. A presença de baixa resposta dos eletrodos de referência também pode gerar um comportamento indutivo.⁴⁶ Tal comportamento também é observado quando existe uma evolução de hidrogênio localizada na frente de corrosão de uma amostra⁴⁷ e a existência de um loop indutivo em baixas frequências.⁴⁸

4. Definição de Fasores

Na seção 1.2.1, a resistência foi definida para um circuito de corrente contínua. Antes de dar prosseguimento ao conceito de impedância, é importante lembrar que ao passar de um circuito de corrente contínua (CC) para um circuito de corrente alternada (CA), o conceito de resistência (R) deve ser revisto. Para o caso de CC, R é definida como a dificuldade que a corrente encontra para percorrer o meio condutor. No caso da CA o conceito é expandido devido ao comportamento ondulatório da corrente. Dessa forma, surge o conceito de impedância.^{49,50}

Quando um dado material condutor é submetido à um potencial alternado, $V(t)$, surge como resposta uma corrente elétrica alternada, $i(t)$. Nesse contexto a impedância $Z(t)$ é dada pela razão demonstrada na Equação 14, onde a Lei de Ohm é formulada em termos da definição de corrente alternada.⁴³ A Equação 14 representa a impedância do circuito:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (14)$$

onde Z é a impedância (Ω), $V(t)$ é a tensão alternada (V) e $i(t)$ é a corrente elétrica alternada (A).

Como mostrado na Equação 9, o potencial e a corrente elétrica são funções periódicas^{51,23} e podem ser representadas pelas Equações 15 e 16, respectivamente.

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (15)$$

$$i(t) = i_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (16)$$

A frequência angular é representada por ω (rad s⁻¹). Observe que as duas funções estão fora de fase e a diferença é dada por ϕ . Assim, $Z(\omega)$ pode ser definida como:⁴²

$$Z(\omega) = \frac{V(t; \omega)}{i(t; \omega)} = Z_0 e^{-j\phi} \quad (17)$$

Os parâmetros de um espectro de frequência se dividem basicamente em dois grupos, os parâmetros intrínsecos ao material (condutividade, constante dielétrica, mobilidade de carga, concentração de equilíbrio de carga) e os relacionados à interface entre o eletrodo e a solução (capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão e injeção e acumulação de cargas).^{52,53} A perturbação do sistema geralmente é executada por um sinal do tipo senoidal de pequena amplitude,⁵¹ o qual pode ser uma diferença de potencial alternada, chamada de técnica potencioestática ou aplicada uma corrente alternada, a qual é denominada de técnica galvanostática.²⁴ O princípio da EIS consiste na aplicação de uma leve diferença de potencial (entre 5 a 20 mV) no sistema, gerando uma corrente elétrica alternada. A frequência utilizada na técnica, normalmente varia em uma faixa de 10 mHz a 100 kHz.^{54,42} A partir da Equação 9, pode-se escrever a resposta espectral da corrente na forma da Equação 18 e, a partir dela, é possível então determinar a impedância do sistema gerado,^{48,55,56}

$$I(t) = \text{Re} \left(\frac{V_0}{Z(\alpha)} e^{j\omega t} \right) \quad (18)$$

Levando em consideração a relação de Euler e de Moivre, dada pela Equação 19, é possível obter as Equações 20 e 21.⁵⁶

$$e^{j\phi} = \cos(\phi) + j\sin(\phi) \quad (19)$$

$$Z(\omega) = \frac{V_0}{i_0} \frac{e^{j\omega t}}{e^{j(\omega t + \phi)}} \quad (20)$$

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + jZ_I(\omega) \quad (21)$$

A expressão apresentada na Equação 21 caracteriza $Z(\omega)$ como uma função complexa. A impedância é então

uma combinação de duas partes, uma parte real, Z_R , e outra parte imaginária, Z_I . O ângulo de fase pode ser determinado pela Equação 22,⁵⁷

$$\phi = \arctan \left(\frac{Z_I}{Z_R} \right) \quad (22)$$

4.1. Impedância e Fasores

Considerando o potencial aplicado $V(t)$ com uma fase inicial ϕ_1 para $t = 0$, obtém-se a Equação 23.

$$V(t) = V_0 e^{j(\omega t + \phi_1)} \quad (23)$$

A qual pode ser reescrita como a Equação 24,

$$V(t) = V_0 e^{j\phi_1} e^{j(\omega t)} \quad (24)$$

ou, ainda, pela Equação 25,

$$V(t) = \tilde{V} e^{j(\omega t)} \quad (25)$$

em que \tilde{V} é um fasor dado pela Equação 26,

$$\tilde{V} = V_0 e^{j\phi_1} \quad (26)$$

O fasor \tilde{V} representa um vetor imóvel no plano complexo com módulo igual a V_0 e ângulo de fase ϕ_1 . $V(t)$ também é um vetor, porém em rotação, com frequência angular, ω .⁵⁷ A Figura 5 apresenta uma representação esquemática de um fasor.

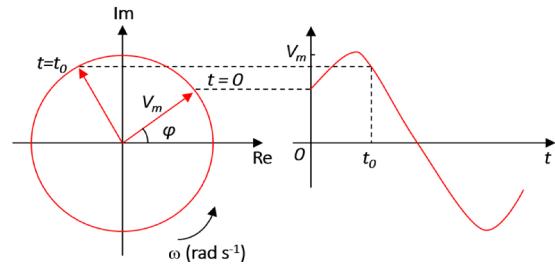


Figura 5. Representação esquemática de um fasor

De forma análoga, a corrente alternada pode ser escrita pelas Equações 27, 28 e 29:

$$i(t) = i_0 e^{j(\omega t + \phi_2)} \quad (27)$$

$$i(t) = i_0 e^{j\phi_2} e^{j(\omega t)} \quad (28)$$

$$i(t) = \tilde{i} e^{j(\omega t)} \quad (29)$$

sendo que \tilde{i} também é um fasor, dado pela Equação 30,

$$\tilde{i} = i_0 e^{j\phi_2} \quad (30)$$

A diferença de fase ϕ entre $V(t)$ e $i(t)$ é dada pela Equação 31,

$$\phi = \phi_2 - \phi_1 \quad (31)$$

Substituindo as Equações 29 e 24 na Equação 6, obtém-se a Equação 32,

$$Z = \frac{\tilde{V}}{\tilde{i}} \quad (32)$$

5. Impedância dos Elementos de um Circuito

Dados produzidos experimentalmente podem ser modelados utilizando elementos de circuitos elétricos. A análise dos dados é feita utilizando um CE para obter um bom acordo entre a medida experimental de impedância e o que foi modelado. Portanto, cada elemento do circuito elétrico (resistores, capacitores, indutores, dentre outros) com sua respectiva impedância é determinante para interpretar os resultados obtidos.⁴⁹

5.1. Resistores

A impedância de R é determinada por meio da Equação 33, a qual expressa que sua impedância é igual a sua própria resistência R.⁴⁹

$$Z_R = R \quad (33)$$

5.2. Capacitores

Um capacitor se porta como duas placas paralelas capaz de conduzir carga, separadas por uma distância e um dielétrico qualquer. Sua principal função é a de armazenamento da energia potencial elétrica. A impedância do capacitor é dada pela Equação 34.^{49,58}

$$Z_C = \frac{-1}{\omega C} j \quad (34)$$

5.3. Indutores

Esses componentes usualmente são bobinas de materiais condutores de carga e tem como função armazenar energia potencial magnética. A impedância do indutor é definida de forma oposta à do capacitor e pode ser expressa pela Equação 35.^{49,59}

$$Z_L = j\omega L \quad (35)$$

6. Elemento de Fase Constante

Este elemento de circuito pode ser utilizado para representar um Capacitor de Dupla Camada (C_{DL}), (sendo que DL representa *Double Layer*) que apresenta desvios de comportamento de um capacitor ideal. A impedância de um Elemento de Fase Constante (CPE) é dada pela Equação 36,

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (36)$$

em que T é um parâmetro relacionado a capacitância e ϕ é o expoente de fase constante, sendo que $0 < \phi < 1$. Para $\phi = 1$, a Equação 36 se reduziria a Equação 34 dos capacitores ideais.^{44,57}

6.1. Elemento de Warburg

A impedância de Warburg está associada ao processo de difusão iônica. A expressão exata desse tipo de impedância depende da geometria da célula eletrolítica e é útil para caracterizar as chamadas camadas de difusão semi-infinita, ou seja, as regiões da amostra relevantes para o processo de difusão devem ter um volume pequeno comparado ao volume da amostra. A impedância de Warburg diminui com o aumento da frequência da excitação, de forma que para a sua determinação experimental a frequência utilizada deve ser baixa.^{58,59} Pode-se entender qualitativamente a impedância de Warburg com o uso da equação de difusão em uma dimensão, utilizando-se a dependência temporal da termodinâmica de não equilíbrio teórica $e^{i\omega t}$ e um modo espacial e^{ikx} .⁴²

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Rightarrow c(x,t) = c_0 \exp(i\omega t - ikx) \Rightarrow i\omega = Dk^2 \quad (37)$$

onde D é o coeficiente de difusão. O modo espacial está associado à camada difusiva de comprimento, $\lambda \sim k^{-1}$, de forma que o transporte iônico ativado pelo campo elétrico aplicado define uma impedância, escrita em analogia à Equação 11:⁴²

$$Z_w = \frac{\lambda}{\sigma A} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{i\omega} \sigma A} = \frac{k_B T}{\sqrt{i\omega D n q^2 A}} \quad (38)$$

Na última igualdade foi utilizada a relação de Einstein $D = \sigma k_B T / (q^2 n)$. Aqui, n é a concentração iônica em m^{-3} . Essa expressão é válida para o caso irreal de uma solução mono-iônica (isto é, não eletricamente neutra) e monovalente. Para o caso de um par de íons, assim como no cálculo da condutividade, cada espécie iônica atua em paralelo, de forma que a expressão para a impedância de Warburg toma a forma:

$$Z_w = \frac{k_B T}{\sqrt{i\omega A}} \left[\frac{1}{\sqrt{D_1} q^{2\alpha} n_1} + \frac{1}{\sqrt{D_2} q^{2\alpha} n_2} \right] \quad (39)$$

onde α é a valência. No caso de geometrias não planares a dependência funcional com a frequência é alterada.^{60,61} Observe que o fator \sqrt{i} no denominador produz um ângulo de fase constante igual a $-\pi/4$. A Figura 6 mostra uma representação de Nyquist para um elemento de Warburg. Em baixas frequências, há o predomínio do efeito difusional.

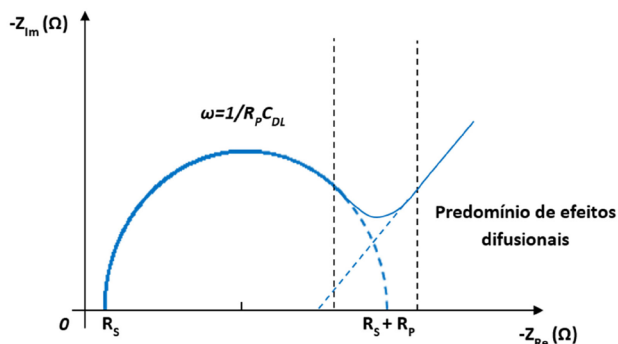


Figura 6. Representação de Nyquist para um elemento de Warburg. Em baixas frequências há o predomínio do efeito difusional

7. Análise dos dados de Impedância

Um exemplo da aplicação do entendimento da associação dos componentes do sistema está descrito na Figura 7. No caso, há uma representação da interface do eletrodo com o eletrólito, seguindo um modelo proposto por Helmholtz. O sistema é tratado de forma simples, no entanto, há casos em que a representação é bem mais complexa. A Figura 7 também apresenta o CEE, utilizado para interpretação dos dados de EIS.⁶²

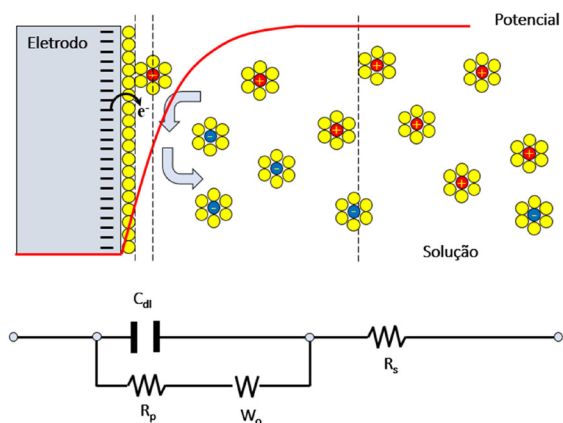


Figura 7. Reprodução da interface do eletrodo com a solução e a representação do circuito equivalente do sistema da ref. Park e Yoo (2003) com autorização. Copyright © 2003, American Chemical Society, EUA. C_{DL} = Capacitância da dupla camada elétrica, R_p = Resistência de polarização, W = Elemento de Warburg, R_s = Resistência da solução

A Figura 8 representa a impedância imaginária *versus* a impedância real, relacionando infinitos pontos que retratam a grandeza e a direção vetorial da impedância para uma determinada frequência. No diagrama de Nyquist, o eixo das abscissas retrata a parte real (termos resistivos) e o eixo das ordenadas demonstra a parte imaginária (termos capacitivos e indutivos). Geralmente a parte de alta frequência é representada por semicírculos,⁶³ enquanto a de baixas frequências é dada por uma linha não vertical. É importante dizer que o diagrama é construído com coordenadas quadradas.⁶⁴⁻⁶⁶

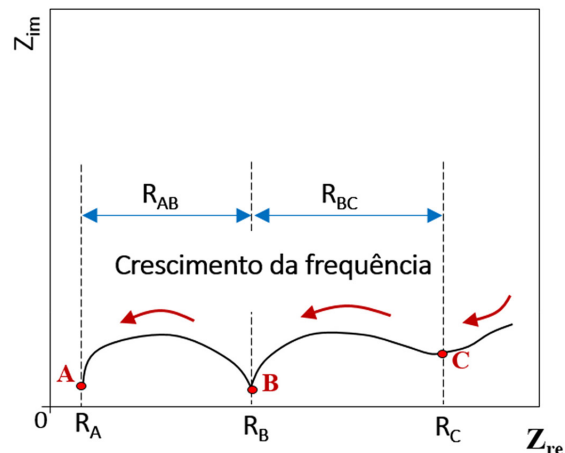


Figura 8. Reprodução do diagrama de Nyquist da ref. Mei *et al.* (2018) com autorização. Copyright © 2018, American Chemical Society, EUA

Uma outra forma de reproduzir os dados de impedância é por meio do diagrama de Bode, o qual é demonstrado na Figura 9. No diagrama de Bode, o eixo das ordenadas representa o ângulo de fase e o módulo da impedância, enquanto o eixo das abscissas descreve a frequência. Pode-se concluir que quanto maior o módulo da impedância, maior a resistência de um dado material ao processo de corrosão global e quanto mais próximo de -90° for o ângulo de fase, mais capacitivo é o filme formado na superfície do material. Uma das potencialidades de utilização do diagrama de Bode é a determinação da capacitância da dupla camada elétrica e da resistência à transferência de carga.⁶⁵

A caracterização por EIS possui algumas vantagens que outras técnicas de caracterização não possuem, como a utilização de sinais que não causam danos ao eletrodo (ou seja, é uma técnica não destrutiva).⁶⁷ Os dados de polarização, além da resistência e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas em uma mesma medida.^{48,56} Os dados obtidos podem ser associados com inúmeras propriedades físicas importantes, incluindo taxas de difusão e recursos microestruturais do sistema. Contudo, a sua análise está vinculada às ambiguidades de interpretação. Um modo de melhorar a interpretação e deixar a técnica mais assertiva, é o uso de uma modelagem criteriosa somada a estatística.⁶⁸ A EIS é usualmente utilizada para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram durante a execução do ensaio, ou seja, é denominada uma técnica de estado estacionário. Com isso, diversos estudos que englobam desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos, vem utilizando essa técnica.^{23,24}

8. Tratamento de dados de Impedância

A Figura 10 mostra uma representação esquemática do aparato experimental utilizado para a realização de ensaios de impedância.⁵⁸ Em um primeiro momento, deve-

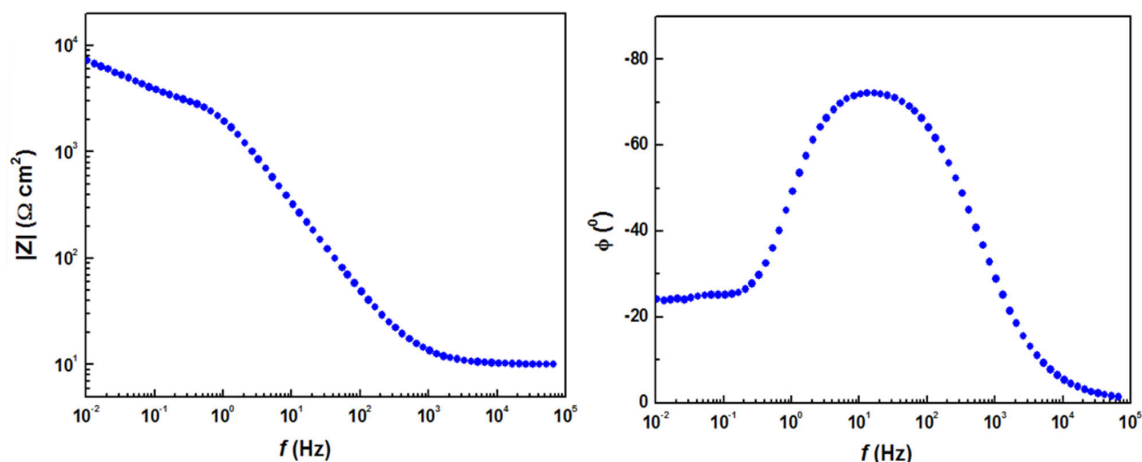


Figura 9. Representação esquemática do diagrama de Bode para uma liga de alumínio da série 7xxx. A área do eletrodo considerada foi de 0.38 cm². Fonte: Próprio do Autor

se montar a célula eletroquímica que será utilizada durante o teste. No caso mais simples, essa célula é composta por um compartimento de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (do inglês, *working electrode* – WE), contra-eletrodo (do inglês, *counter electrode* – CE) e eletrodo de referência (do inglês, *reference electrode* – RE). Além disso, para a realização dos ensaios de EIS faz-se necessário a utilização de um potenciostato/galvanostato, acoplado a um microcomputador e controlado por um programa específico.⁶⁹ É recomendado para a realização dos ensaios de EIS que seja utilizado cabos curtos, uma vez que eles podem provocar variações nas medições. Outra recomendação é a de aplicar um *delay* de medição após a variação da frequência, de modo a ignorar as variações transientes, ou seja, esperar o sistema estabilizar novamente. Por fim, é de extrema importância que o sistema seja montado dentro de uma gaiola de Faraday, em caso de baixa corrente de medição, de modo a proteger de possíveis campos eletromagnéticos vizinhos, que resultariam em ruídos. A gaiola de Faraday deve ser ligada ao solo, de modo a remover a diferença de potencial elétrico entre o interior da gaiola e da referência de aterramento, a fim de evitar que haja blindagem apenas parcial da interferência eletromagnética externa.⁷⁰

Para casos em que seja difícil a utilização do RE, como em baterias ou em células de combustível, o resultado obtido é o somatório de todas as contribuições entre o WE e o CE. Os resultados obtidos pela EIS sofrem influências diretas do bom desenvolvimento e preparação de todas as etapas do ensaio.⁷⁰ Como exemplos de uma preparação adequada do sistema, deve-se considerar uma boa modulação do potenciostato/galvanostato, adequada variação de frequência e amplitude de perturbação (valores muito baixos podem causar ruídos e valores muito altos fogem do modelo linear), bem como o número de ciclos utilizados. A vibração mecânica também deve ser um elemento controlado em sistemas com baixa corrente e alta sensibilidade ao contato elétrico, para isso recomenda-se uma mesa antivibração acoplada ao sistema.⁷⁰ Outro fator importante para ser

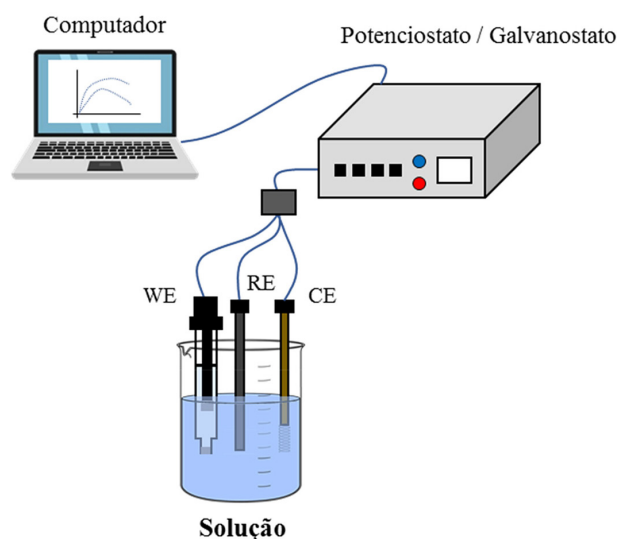


Figura 10. Representação esquemática do aparato experimental utilizado para a realização do ensaio de EIS. WE = eletrodo de trabalho, CE = contra eletrodo, RE = eletrodo de referência. Fonte: Próprio do Autor

controlado durante o procedimento experimental é a temperatura da célula eletroquímica. No caso de células de vidro, a limitação da temperatura pode ser executada por meio de um banho térmico. Referente às baterias, o controle da temperatura pode ser executado por meio de uma câmara ambiental. Enquanto que para as células de combustível, esse parâmetro pode ser controlado utilizando um aquecedor e controle de *feedback* do ventilador. Em relação aos eletrodos, alguns cuidados devem ser considerados, como a preparação da superfície com um polimento adequado, posicionamento dos eletrodos e remoção de bolhas de ar da superfície em contato com o eletrólito.⁷⁰

8.1. Algumas aplicações da técnica de EIS

Nesta seção iremos apresentar algumas aplicações da técnica de EIS para a caracterização de materiais. Como apresentado anteriormente, trata-se de uma técnica de

caracterização bastante rica, e desta forma, há inúmeras aplicações da mesma na literatura. Com o intuito de não delongar e falar de aplicações diversas, optou-se nesta revisão por apresentar algumas aplicações da EIS em baterias, supercapacitores e corrosão de materiais metálicos.

A técnica de EIS é um método não destrutivo e amplamente utilizada na caracterização de baterias de íon-lítio (do inglês, *Lithium-ion batteries* - LIB).⁷¹⁻⁷⁵ As baterias desempenham um papel significativo na alimentação da tecnologia moderna, de bens de consumo a veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia renovável.^{76,77} O Prêmio Nobel de Química do ano de 2019 foi concedido aos cientistas John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino por suas contribuições para o desenvolvimento de LIBs. Esta bateria recarregável revolucionou o universo eletrônico pois lançou as bases da eletrônica sem fio, como telefones celulares e *laptops*. Como é de conhecimento básico, as técnicas tradicionais de medição empregam corrente contínua (do inglês, *direct current* - DC) ou corrente alternada (do inglês, *alternating current* - AC) para determinar a resistência DC (grande resistência de corrente) ou AC (resistência de pequeno sinal).^{77,78} As LIBs apresentam um sistema eletroquímico bastante complexo devido à microestrutura do eletrodo e aos fenômenos relacionados ao transporte, contribuindo para a resistência interna. Assim, a técnica de EIS torna-se extremamente importante para estimar o desempenho do dispositivo.^{72,73,79} A Figura 11 mostra um desenho esquemático de uma LIB. Como pode ser verificado na Figura 11, os íons Li^+ são extraídos do catodo e inseridos no anodo durante um processo de carga e a reação inversa acontece durante o processo de descarga. Günter utilizou pela primeira vez a EIS para quantificar o grau de umedecimento de baterias durante a produção de células, garantindo a qualidade das mesmas.⁸⁰

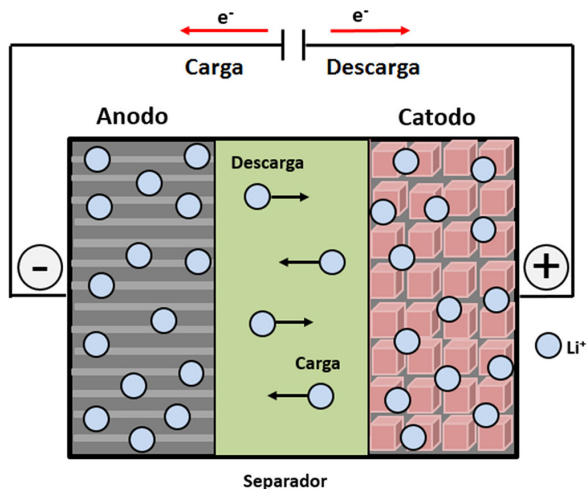


Figura 11. Esquema da configuração de uma bateria de íon-lítio (LIB).
Fonte: Próprio do Autor

A EIS também pode ser utilizada para o monitoramento da temperatura interna de uma LIB. Para este fim, um método

foi proposto por Raijmakers e colaboradores,⁸¹ no qual uma frequência de interceptação (f_0) relacionada exclusivamente a temperatura interna da bateria pode ser determinada através das medições EIS. Esta estratégia permite que a determinação da temperatura seja independente de sensores e não sofra atrasos na transferência de calor. Os autores destacam que a simplicidade das medições de temperatura baseadas na técnica de EIS é conveniente para aplicação em uma ampla gama de dispositivos estacionários, móveis e de alta potência, como por exemplo, veículos híbridos e totalmente elétricos. Os referidos trabalhos destacam a versatilidade e aplicabilidade da EIS para o estudo de um objeto tão relevante para a sociedade como as LIBs.

Uma das principais pesquisas apresentadas na literatura e que compara o comportamento à corrosão global de duas importantes ligas de alumínio (2524-T3 e 2198-T851) utilizadas como materiais de revestimento aeronáutico foi apresentada pelo autor correspondente do presente trabalho.⁸² Os espectros de impedância foram obtidos em diferentes tempos de imersão (3, 6, 9, 12, 24, 48 e 168 h) em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. A consistência dos dados de impedância foi avaliada através do uso das transformadas de Kramers-Kronig, KK. De forma geral, os resultados de impedância indicaram a presença de um filme de óxido sobre a matriz metálica (Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), que é responsável por uma constante de tempo em altas frequências. Uma segunda constante de tempo, verificada em baixas frequências, se deve a um processo de corrosão localizada. O circuito equivalente (CE) proposto por Kending & Mansfeld foi utilizado para explicar o comportamento corrosivo das duas ligas de alumínio (vide Figura 12).⁸³ Os valores medidos R_{ox} , C_{ox} , R'_{Ω} , R_{ct} e C_{dl} dependem da fração da área contendo pits θ e, portanto, correspondem a $R_{\text{ox}}^*/(1-\theta)$, $(1-\theta)C_{\text{ox}}^*$, R'_{Ω}/θ , R_{ct}/θ e θC_{dl}^* , onde R_{ox}^* , C_{ox}^* , R'_{Ω} , R_{ct} e C_{dl}^* são os valores intrínsecos de cada parâmetro.

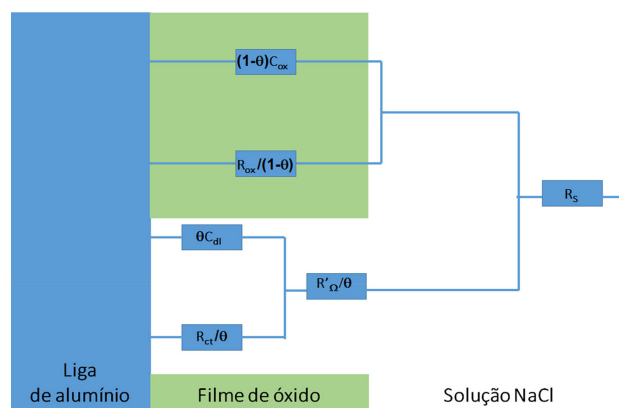


Figura 12. Circuito equivalente proposto Kending & Mansfeld (1982) e utilizado por Moreto et al (2014)⁸² para o tratamento dos dados de EIS das ligas 2198-T851 e 2524-T3. Fonte: Próprio do Autor

Os componentes elétricos do referido circuito são: resistência da solução (R_s), *loop* $R_{\text{ox}}-C_{\text{ox}}$ que descrevem a resistência e capacitância da camada de óxido, *loop* $R_{\text{ct}}-C_{\text{dl}}$ que descrevem a resistência à transferência de carga e a

capacitância da dupla camada elétrica, somada à resistência do eletrólito dentro de um poro, R'_{Ω} . Como R_{ox} tende a ser extremamente alto, que por sua vez não permite a condução de elétrons na camada de óxido, este elemento foi removido do CE.

A dupla camada elétrica, formada devido à separação das cargas nos dois lados da interface metal – eletrólito, comporta-se como um capacitor de placas paralelas, permitindo através de sucessivas cargas e descargas, a passagem de uma corrente elétrica descontínua, conhecida como corrente não-faradáica. A dupla camada elétrica possui dimensões típicas da ordem de 1 nm, variando com a concentração da solução utilizada, temperatura e agitação. Além disso, o campo elétrico através da dupla camada elétrica é da ordem de 10^6 - 10^8 V/cm. A R_{ct} pode ser entendida como a transferência à remoção ou adição de um elétron, numa espécie química em um dado potencial, podendo ser representada como, $R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_E$. A resistência ôhmica, R_{Ω} , é definida como a soma da resistência da solução, R_s , resistência dos fios elétricos, R_f , e a resistência interna dos eletrodos, $R_{int.EI}$. De forma geral, as duas últimas resistências são desprezíveis quando comparadas à R_s . Para uma região delimitada, com uma área S e comprimento l , atravessada por uma corrente elétrica (i) uniforme, a resistência da solução é definida como, $R_s = \rho \frac{l}{S}$, onde ρ (Ω m) representa a condutividade elétrica. A capacitância da camada de óxido pode ser expressa como, $C_{ox} = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}$, onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo (8.85 pF/m), ϵ é a constante dielétrica do filme de óxido, S representa a área superficial da amostra e d a espessura. Pode-se dizer neste caso, que o aumento nos valores da capacitância pode ser explicado com base na mudança nos valores da constante dielétrica, aumento da área eletroativa e/ou diminuição da espessura do filme de óxido formado na superfície da amostra. A partir da análise dos espectros de impedância e dos parâmetros obtidos da simulação utilizando o CE, foi possível fazer uma avaliação geral da resistência ao processo de corrosão das ligas de alumínio 2198-T851 e 2524-T3. A Figura 13 (a) apresenta o diagrama de Nyquist para as ligas de alumínio 2198-T851 e 2524-T3 para o tempo inicial de imersão. A Figura 13 (b) apresenta o comportamento da C_{dl} em função dos diferentes tempos de imersão. Os demais espectros não foram adicionados a fim de facilitar a representação. Pode-se verificar que os valores de C_{dl} aumentam com o tempo de imersão para a liga para a liga 2524-T3 e tem um comportamento oposto para a liga 2198-T851. Dado que a capacitância da dupla camada elétrica pode ser representada como, $C_{dl} = C_{dl}^* \left(\frac{A_{pit}}{A_{geom}} \right)$, onde A_{pit} representa a área que sofreu corrosão por *pitting* e A_{geom} a área geométrica, pode-se dizer que o aumento de C_{dl} está associado à uma maior atividade ao processo de corrosão localizada. Assim, neste primeiro momento, pode-se dizer

que a liga 2198-T851 apresenta um melhor desempenho ao processo de corrosão quando comparado à liga 2524-T3. Este resultado é suportado pelos valores de R'_{Ω} (ver Figura 13 (c)) que é praticamente constante para a liga 2198-T851. Com relação aos valores da resistência à transferência de carga (ver Figura 13 (d)), $R_{ct} = R_{ct}^* \left(\frac{A_{geom}}{A_{pit}} \right)$, nenhuma tendência clara foi observada. Desta forma, o aumento de C_{dl} pode estar relacionado à adsorção de íons em baixos valores de pH.⁸¹ A Figura 13 (e) mostra que os valores de C_{ox} seguem uma mesma tendência para as duas ligas de alumínio, ou seja, aumentam com o tempo de imersão. Este achado indica que a espessura do filme de óxido protetor diminui com o aumento do tempo de imersão, promovendo uma maior área eletroativa. O comportamento da resistência da solução, R_s , com o tempo de imersão é apresentado na Figura 13 (f). É possível verificar um comportamento muito parecido para as duas ligas estudadas. Este comportamento já era esperado, uma vez que a distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ficaram praticamente constantes durante a realização dos ensaios de EIS.

A técnica de EIS foi utilizada por Gerengi para a avaliação da influência do suco da fruta de tamareira (*Phoenix dactylifera* L.) contra o processo de corrosão da liga de alumínio da série 7XXX (AA7075).⁸⁴ Como mencionado pelo autor, o suco de tamareira agiu como um inibidor ligeiramente catódico e as eficiências de inibição são uma função do aumento de concentração de suco. A viabilidade do uso de revestimento à base de Dextrana e resina Epóxi a fim de proteger a liga de alumínio 6061 contra o processo de corrosão foi verificada por Charitha.⁸⁵ Os resultados de EIS relevaram que o revestimento de epóxi modificado com Dextrana melhorou significativamente a resistência ao processo de corrosão da liga de alumínio 6061 em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl à temperatura de 303 K, diminuindo a porosidade do revestimento, a viscosidade da resina epóxi e aumentando a flexibilidade.

Matějovský e colaboradores, utilizaram a técnica de EIS para estudar o processo de corrosão de materiais metálicos (aço, cobre, alumínio e latão) em etanol (C₂H₅OH) e gasolina (C₈H₁₅).⁸⁶ Como reportado pelos autores, os ensaios de EIS foram realizados em ambientes com condutividade extremamente baixas e, mesmo assim, a técnica foi capaz de determinar as propriedades de transferência de carga do combustível.

O comportamento eletroquímico das ligas Ti-15Mo (TiMo) e Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) foi estudado por Karthega e colaboradores em condições fisiológicas.⁸⁷ A partir dos diagramas de Nyquist foi possível avaliar os filmes sobre seu comportamento quase capacitivo e a partir dos ângulos de fase obtiveram informações quanto ao nível de compactação e estabilidade da camada passiva formada. O espectro de EIS obtido para a liga TiMo exibiu uma única constante de tempo para todos os potenciais, indicando uma camada passiva altamente compacta sobre a superfície do material, enquanto a liga TNTZ, exibiu

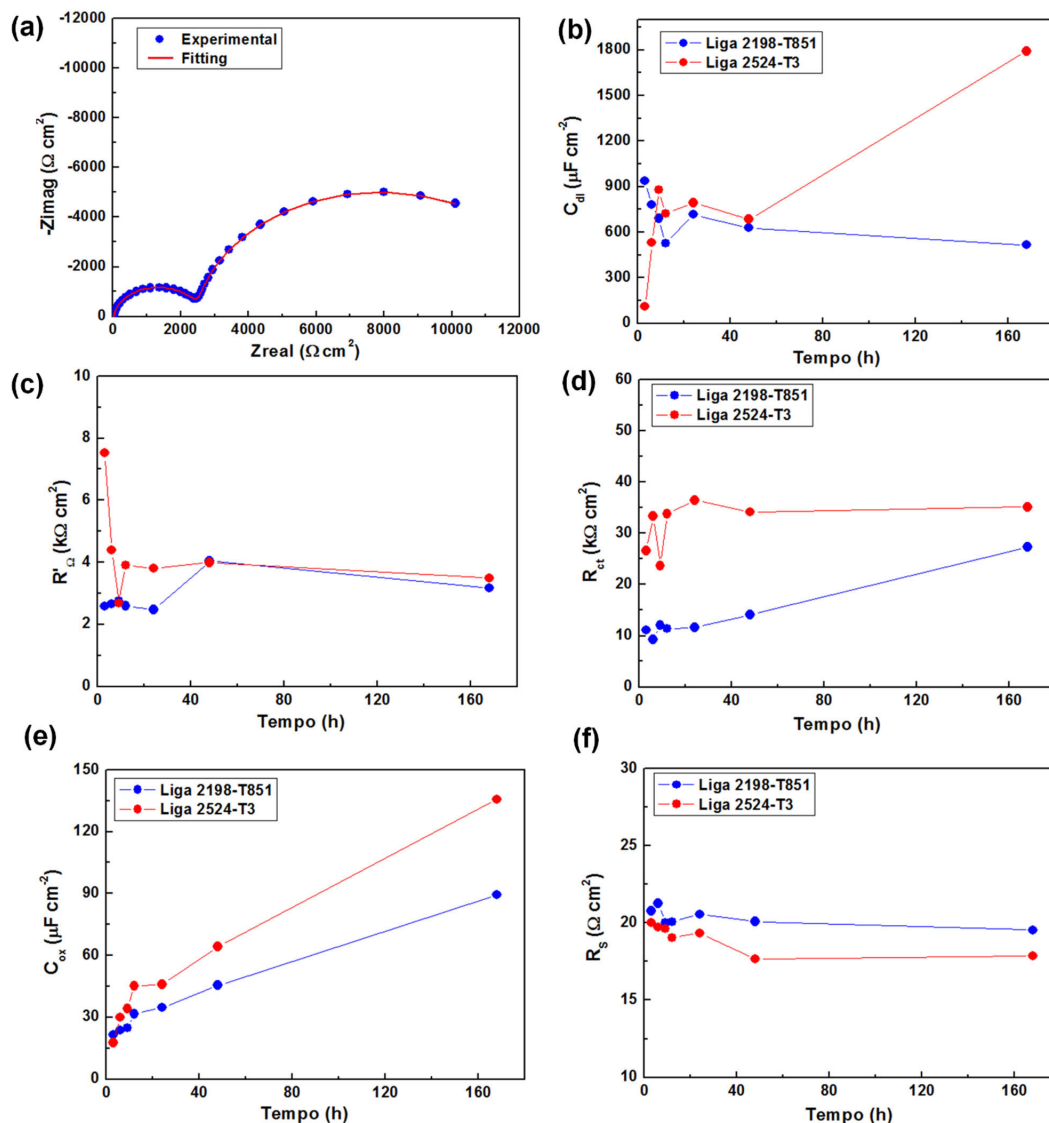


Figura 13. (a) Diagrama de Nyquist para as ligas 2198-T851 e 2524-T3 em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, (b) C_{dl} versus tempo de imersão, (c) R'_{Ω} versus tempo de imersão, (d) R_{ct} versus tempo de imersão, (e) C_{ox} versus tempo de imersão e (f) R_s versus tempo de imersão. Fonte: Próprio do Autor

uma única constante de tempo em potenciais mais baixos e duas em potenciais maiores, indicando uma estrutura de bicamadas. Os resultados da liga TNTZ são mais interessantes para aplicação como implante e, segundo os autores, materiais que possuem um filme em bicamada passiva, uma barreira interna e uma camada porosa externa, exibem melhor desempenho ao processo de osseointegração. Isso foi atribuído à migração das células ósseas presentes no ambiente corporal para os poros do filme passivo, facilitando a adesão entre o implante e o osso. A camada de barreira interna compacta também ajuda a proteger o material do implante do processo de corrosão global e localizada.

A técnica de EIS também pode ser utilizada no estudo de processos de biocorrosão, uma vez que potencial senoidal aplicado é razoavelmente pequeno e não afeta, de forma marcante, o crescimento e a atividade bacteriana. Microrganismos, incluindo bactérias, fungos, arqueias

e microalgas, podem influenciar a corrosão direta ou indiretamente, dependendo das reações específicas do microrganismo/material/eletrolito. Os mecanismos subjacentes são subsumidos coletivamente no termo *Microbially influenced corrosion – MIC*.⁸⁸ É importante mencionar que a presença de atividade de microrganismos na solução pode causar modificações constantes da superfície do eletrodo, como por exemplo, crescimento de biofilme, promovendo erros nas medições. Por essa razão, a fim de obter resultados confiáveis em investigações de MIC, muitas vezes é necessário aplicar mais métodos eletroquímicos ou várias medidas complementares, como técnicas microbianas, espectroscópicas ou métodos analíticos de superfície.⁸⁹

Um outro dispositivo que tem sido amplamente caracterizado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é o supercapacitor. Os supercapacitores são dispositivos que possuem alta capacitância e densidade

de potência e são classificados como elétrico de dupla camada (do inglês, *Electric double-layer capacitors* - EDLC) e pseudocapacitor. Os EDLCs armazenam energia através da separação de cargas e os pseudocapacitores, por sua vez, não apresentam transferência eletrônica e o fenômeno de armazenamento de energia é puramente eletrostático. Como reportado por Kamar,⁹⁰ a técnica de impedância fornece importantes informações a respeito do *bulk* e a interface eletrodo-eletrólito. Purkait estudou o desempenho de supercapacitores flexíveis baseados em redes tridimensionais de óxido de grafeno reduzido (do inglês, *reduced graphene oxide* - pErGO) via espectroscopia de impedância eletroquímica.⁹¹ Como reportado pelos autores, as análises dos espectros de impedância permitem entender as características dos processos difusionais que são responsáveis pela propriedade de armazenamento de carga do eletrodo. Entretanto, existem pouquíssimos trabalhos na literatura que fazem uma discussão dos dados de impedância de supercapacitores por meio do CE, dado a complexidade do sistema. Entretanto, é notável a importância da EIS dentro do cenário da eletroquímica, para auxiliar no desenvolvimento de novos trabalhos, novos materiais e possíveis novas aplicações tecnológicas.

9. Conclusões

Este artigo de revisão, teve como objetivo geral, apresentar ao leitor os conceitos básicos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e algumas aplicações no processo de corrosão de ligas de alumínio utilizadas pela indústria aeronáutica, supercapacitores e baterias de íon-lítio. Apresentamos no presente trabalho um estudo detalhado da resposta a um campo estacionário e uniforme, a resposta às excitações harmônicas, a excitação harmônica e o efeito transiente, a resposta harmônica e a espectroscopia de impedância, definição de fasores e a utilização de componentes elétricos discretos (resistor, capacitor e indutor) e generalizados (impedância de Warburg e elementos de fase constante), para o tratamento dos dados de impedância. Ademais, buscou-se apresentar as inúmeras potencialidades da técnica de impedância, as quais permitem estudar reações de corrosão, bem como medir taxas de corrosão em baixa condutividade, determinação da capacitância da dupla camada elétrica e da resistência à transferência de carga em uma única medição. Espera-se, com este artigo de revisão, motivar os jovens pesquisadores a utilizar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para a caracterização de materiais nas mais diversas áreas do conhecimento, bem como auxiliá-los no entendimento de conceitos básicos da técnica.

Agradecimentos

J. A. Moreto gostaria de agradecer o apoio financeiro recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico (CNPq-Brasil) (Processos: 303659/2019-0 e 402988/2021-3), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG-Brasil) (Processo: APQ-02276-18). N. B. Leite gostaria de agradecer o apoio financeiro recebido da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG-Brasil) (Processo: APQ-00554-21). E. M. Alves gostaria de agradecer o apoio financeiro recebido da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG-Brasil) (Processo: 13761/2021). D. L. Ferreira gostaria de agradecer o apoio financeiro recebido da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Processo: 88887.670338/2022-00).

Referências Bibliográficas

- Ribeiro, J.; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas. *Revista Virtual de Química* **2020**, *12*, 1626. [[Crossref](#)]
- Randviir, E. P.; Banks, C. E.; Electrochemical Impedance Spectroscopy: An Overview of Bioanalytical Applications. *Analytical Methods* **2013**, *5*, 1. [[Crossref](#)]
- Warburg, E.; Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektrodengenegen Wechselstrom. *Annalen der Physik* **1899**, *3*, 493. [[Crossref](#)]
- Macdonald, D. D.; Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Science Direct* **2006**, *51*, 1376. [[Crossref](#)]
- Nernst, W.; Methode zurbestimmung von dielektrizitätskonstanten. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1894**, *14*, 622. [[Crossref](#)]
- Kruger, F.; Ober Polarisationskapazität. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, *45*, 1. [[Crossref](#)]
- Schweidler, V. E. R.; Studienüber die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* **1907**, *329*, 711. [[Crossref](#)]
- Richardson, S. W.; The flow of electricity through dielectrics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1915**, *92*, 101. [[Link](#)]
- Jaffé, G. V.; Theorie der Leitfähigkeitpolarisierbarer Medien. *Annalen der Physik* **1933**, *408*, 217. [[Crossref](#)]
- Bozler, E. Cole, K. S.; Electric impedance and phase angle of muscle in rigor. *Journal of Cellular and Comparative Physiology* **1935**, *6*, 229. [[Crossref](#)]
- Fricke, H.; Morse, S.; The electric resistance and capacity of blood for frequencies between 800 and 4½ million cycles. *The Journal of General Physiology* **1925**, *9*, 153. [[Crossref](#)]
- McClendon, J. F.; Collatz, F. A.; Barton, J.; Johnson, R. M.; Colloidal properties of the surface of the living cell: Electric impedance and reactance of blood and muscle to alternating currents of 0-1.500.000 cycles per second. *American Journal of Physiology* **1927**, *82*, 525. [[Crossref](#)]
- Cole, K. S.; Cole, R. H.; Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *The Journal of chemical physics* **1941**, *9*, 341. [[Crossref](#)]
- Randles, J. E. B.; Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the faraday society* **1947**, *1*, 11. [[Crossref](#)]

15. Epelboin, I.; Jousselein, M.; Wiart, R.; Impedance of nickel deposition from sulfate and chloride electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *101*, 281. [[Crossref](#)]
16. Chang, B. Y.; Park, S. M.; Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2010**, *3*, 207. [[Crossref](#)]
17. Orazem, M. E.; Tribollet, B.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2a. ed., Wiley Interscience: New Jersey, 2017.
18. Macdonald, M. U.; Macdonald, D. D.; Applications of Kramers—Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data—III. Stability and linearity. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1559. [[Crossref](#)]
19. Liu, J.; Wan, T. H.; Ciucci, F.; A Bayesian view on the Hilbert transform and the Kramers-Kronig transform of electrochemical impedance data: probabilistic estimates and quality scores. *Electrochimica Acta* **2020**, *357*, 1. [[Crossref](#)]
20. Abdulrahim, S. M.; Ahmad, Z.; Bahadra, J.; Al-Thani, N. J.; Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Hole Transporting Material Free Mesoporous and Planar Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1. [[Crossref](#)]
21. Pauliukaite, R.; Ghica, M. E.; Fatibello-Filho, O.; Brett, C. M. A.; Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6239. [[Crossref](#)]
22. Sacco, A.; Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renewable And Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79*, 814. [[Crossref](#)]
23. Hauff, E. V.; Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 11329. [[Crossref](#)]
24. Carvalho, L. A.; Andrade, A. R.; Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova* **2006**, *29*, 796. [[Crossref](#)]
25. Single, F.; Horstmann, B.; Latz, A.; Theory of impedancespectroscopy for lithium batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 27327. [[Crossref](#)]
26. Eurídice, W. A.; Leite, N. B.; Gelamo, R. V.; Buranello, P. A. A.; Silva, M. V.; Oliveira, C. J. F.; Lopez, R. F. V.; Lemos, C. N.; Siervo, A.; Moreto, J. A.; a-C: H Films produced by PECVD technique onto substrate of Ti₆Al₄V alloy: chemical and biological responses. *Applied Surface Science* **2020**, *503*, 1. [[Crossref](#)]
27. Bino, M. C. A.; Eurídice, W. A.; Gelamo, R. V.; Leite, N. B.; Silva, M. V.; Siervo, A.; Pinto, M. R.; Buranello, P. A. A.; Moreto, J. A.; Structural and morphological characterization of Ti6Al4V alloy surface functionalization based on Nb₂O₅ thin film for biomedical applications. *Applied Surface Science* **2021**, *557*, 1. [[Crossref](#)]
28. Moreto, J. A.; Broday, E. E.; Rossino, L. S.; Fernandes, J. C. S.; Filho, W. W. B.; Effect of Localized Corrosion on Fatigue—Crack Growth in 2524-T3 and 2198-T851 Aluminum Alloys Used as Aircraft Materials. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2018**, *27*, 1917. [[Crossref](#)]
29. Moreto, J. A.; Júnior, F. A. P.; Maciel, C. I. S.; Bonazzi, L. H. C.; Júnior, J. F. L.; Ruchert, C. O. F. T.; Filho, W. W. B.; Environmentally-assisted Fatigue Crack Growth in AA7050-T73511 Al Alloy and AA2050-T84 Al-Cu-Li Alloy. *Materials Research* **2015**, *18*, 1291. [[Crossref](#)]
30. Moreto, J. A.; Gamboni, O.; Ruchert, C. O. F. T.; Romagnoli, F.; Moreira, M. F.; Beneduce, F.; Filho, W. W. B.; Corrosion and fatigue behavior of new Al alloys. *Procedia Engineering* **2011**, *10*, 1521. [[Crossref](#)]
31. Wang, H.; Gaillard, A.; Hissel, D.; A review of DC/DC converter-based electrochemical impedance spectroscopy for fuel cell electric vehicles. *Renewable Energy* **2019**, *141*, 124. [[Crossref](#)]
32. Ates, M.; Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *71*, 1. [[Crossref](#)]
33. Balasubramani, V.; Chandraleka, S.; Rao, T. S.; Sasikumar, R.; Kuppusamy, M. R.; Sridhar, T. M.; Review: recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 1. [[Crossref](#)]
34. Chen, X.; Shirai, Y.; Yanagida, M.; Miyano, K.; Effect of Light and Voltage on Electrochemical Impedance Spectroscopy of Perovskite Solar Cells: an empirical approach based on modified Randles circuit. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 3968. [[Crossref](#)]
35. Middlemiss, L. A.; Rennie, A. J. R.; Sayers, R.; West, A. R.; Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Reports* **2020**, *6*, 232. [[Crossref](#)]
36. Shkirskiy, V.; Kang, M.; McPherson, I. J.; Bentley, C. L.; Wahab, O. J.; Daviddi, E.; Colburn, A. W.; Unwin, P. R.; Electrochemical Impedance Measurements in Scanning Ion Conductance Microscopy. *Analytical Chemistry* **2020**, *92*, 12509. [[Crossref](#)]
37. Szewczenko, J.; Kajzer, W.; Kajzer, A.; Basiaga, M.; Kaczmarek, M.; Major, R.; Jaworska, J.; Jelonek, K.; Karpeta-Jarzabek.; Jaworska-Kik, M.; Kasperczyk, J.; Influence of surface modification of Ti6Al7Nb alloy on adhesion of poly (lactide-co-glycolide) coating (PLGA). *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces* **2020**, *196*, 1. [[Crossref](#)]
38. De Groot, S. R.; Mazur P.; Non-Equilibrium Thermodynamics, Dover Publications, 2013.
39. Figueiredo, J. M. A.; Sardenberg, R. B.; The physics of causal measurements in impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *862*, 1. [[Crossref](#)]
40. Brown, J. W.; R. V. Churchill; Variáveis Complexas e Aplicações, 9a. ed.; Mc Graw Hill, 2015.
41. Aljarrah, M.; Salman, F.; A Simple Analysis of Impedance Spectroscopy: Review. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D* **2021**, *102*, 1. [[Crossref](#)]
42. Ramo, S.; Whinnery, J. R.; Van Duzer, T.; Fields and Waves in Communication Electronics, 3a. ed., John Wiley & Sons: New Jersey, 1994.
43. Gray, L. G. S.; Appleman, B. R.; A Tool To Predict Remaining Coating Life?. *JPCL* **2003**, *1*, 66. [[Link](#)]

44. Lvovich, V. F.; *Impedance Spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*, 4. ed., New Jersey: Wiley, 2012.
45. Nussenzeveig, H. M.; *Física básica 3: eletromagnetismo*, 2a. ed., Blucher: São Paulo, 1997.
46. Autolab, M.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 3: data analysis*. Disponível em <<https://www.metrohm.com/pt-br/aplicacoes/AN-EIS-003>>. Acesso em 20 janeiro 2022.
47. Yang, Y.; Scenini, F.; Stevens, N.; Curioni, M.; Relationship between the inductive response observed during electrochemical impedance measurements on aluminium and local corrosion processes. *Corrosion Engineering, Science And Technology* **2018**, *54*, 1. [[Crossref](#)]
48. Feliu, S.; Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: brief review and challenges. *Metals* **2020**, *10*, 1. [[Crossref](#)]
49. Breddar, A. R. C.; Chown, A. L.; Burton, A. R.; Farnum, B. H.; Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *Acs Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 66. [[Crossref](#)]
50. Lopes, J. M. F.; *Trabalho de conclusão de curso*, Universidade Estadual de Maringá, 2020. [[Link](#)]
51. Kwicien, M.; Badedá, J.; Huck, M.; Komut, K.; Duman, D.; Sauer, D. U.; Determination of SoH of Lead-Acid Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 1. [[Crossref](#)]
52. Chinaglia, D. L.; Gozzi, G.; Alfaro, R. A. M.; Hessel, R.; Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2008**, *30*, 4504.1. [[Crossref](#)]
53. Aguedo, J.; Lorencova, L.; Barath, M.; Farkas, P.; Tkac, P.; Electrochemical Impedance Spectroscopy on 2D Nanomaterial MXene Modified Interfaces: application as a characterization and transducing tool. *Chemosensors* **2020**, *8*, 1. [[Crossref](#)]
54. Zhao, X.; Zhuang, H.; Yoon, S. C.; Dong, Y.; Wang, W.; Zhao, W.; Electrical Impedance Spectroscopy for Quality Assessment of Meat and Fish: a review on basic principles, measurement methods, and recent advances. *Journal of Food Quality* **2017**, *1*, 1. [[Crossref](#)]
55. Benavente, J.; Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for electrical and structural characterizations of membranes in contact with electrolyte solutions. *Applied Physics* **2005**, *1* 463. [[Crossref](#)]
56. Miranda, M. C.; Filho, F. L. S.; Silva, G. P.; *Trabalho de conclusão de curso*, Universidade Federal Rural do Semiárido, 2018. [[Link](#)]
57. Lasia, A.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, 1a. ed., Springer: Nova York, 2014.
58. Viégas, D. S. S.; Silva, D. S.; Rodrigues, I. A.; Characterization of electrochemical sensors by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Brazilian Journal of Development* **2021**, *7*, 67244. [[Crossref](#)]
59. Pajkossy, T.; Jurczakowski, R.; Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion In Electrochemistry* **2017**, *1*, 53. [[Crossref](#)]
60. Thomas, S. Thankappan.; Perovskite Photovoltaics: Basic to advanced Concepts and implementation.; Ellis, C. L. C.; Smith, E.; Javaid, H.; Berns, G.; Venkataraman, D.; Academic Press: EUA, 2018, cap. 6.
61. Huang, J.; Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond. *Electrochimica Acta* **2018**, *281*, 170. [[Crossref](#)]
62. Park, S. M.; Yoo, J. S.; Peer Reviewed: electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 455. [[Crossref](#)]
63. Iurilli, P.; Brivio, C.; Wood, V.; On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review. *Journal of Power Sources* **2021**, *505*, 1. [[Crossref](#)]
64. Messing, M.; Shoa, T.; Habibi, S.; Estimating battery state of health using electrochemical impedance spectroscopy and the relaxation effect. *Journal Of Energy Storage* **2021**, *43*, 1. [[Crossref](#)]
65. Santos, A. R.; *Tese de doutorado*, Universidade de São Paulo, 2007. [[Link](#)]
66. Mei, B. A.; Lau, J.; Lin, T.; Tolbert, S. H.; Dunn, B. S.; Pilon, L.; Physical Interpretations of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Redox Active Electrodes for Electrical Energy Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 24499. [[Crossref](#)]
67. Hu, X.; Shi, C.; Liu, X.; Zhang, J.; Schutter, G.; A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Composites* **2019**, *100*, 1. [[Crossref](#)]
68. Ciucci, F.; Modeling electrochemical impedance spectroscopy. *Current Opinion In Electrochemistry* **2019**, *13*, 132. [[Crossref](#)]
69. Vadhva, P.; Hu, J.; Johnson, M. J.; Stocker, R.; Braglia, M.; Brett, D. J. L.; Rettie, A. J. E.; Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: theory, methods and future outlook. *Chemelectrochem* **2021**, *8*, 1930. [[Crossref](#)]
70. Wang, S.; Zhang, J.; Gharbi, O.; Vivier, V.; Gao, M.; Orazem, M. E.; Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers* **2021**, *1*, 1. [[Crossref](#)]
71. Barai, A.; Uddin, K.; Widanage, W. D.; McGordon, A.; Jennings, P.; A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterization methodologies for lithium-ion cells. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 1. [[Crossref](#)]
72. Fleischer, C.; Waag, W.; Heyn, H. M.; Sauer, D. U.; On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models part 2. Parameter and state estimation. *Journal of Power Sources* **2014**, *262*, 457. [[Crossref](#)]
73. Huhman, B. M.; Heinzl, J. M.; Mili, L.; Love, C. T.; Wetz, D. A.; Investigation into state-of-health impedance diagnostic for 26650 4P1S battery packs. *Journal of the Electrochemical Society* **2017**, *164*, A6401. [[Crossref](#)]
74. Yokoshima, T.; Mukoyama, D.; Nara, H.; Maeda, S.; Nakazawa, K.; Momma, T.; Osaka, T.; Impedance measurements of kilowatt-class lithium-ion battery modules/cubicles in energy storage systems by square-current electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2017**, *246*, 800. [[Crossref](#)]
75. Takeno, K.; Ichimura, M.; Takano, K.; Yamaki, J.; Okada, S.; Quick testing of batteries in lithium-ion battery packs with

- impedance-measuring technology. *Journal of Power Sources* **2004**, *128*, 67. [[Crossref](#)]
76. Aneke, M.; Wang, M.; Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Applied Energy* **2016**, *179*, 350. [[Crossref](#)]
 77. Waag, W.; Käbitz, S.; Sauer, D. U.; Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application. *Applied energy* **2013**, *102*, 885. [[Crossref](#)]
 78. Ecker, M.; Gerschler, J. B.; Vogel, J.; Kabitz, S.; Hust, F.; Dechent, P.; Sauer, D.; Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data. *Journal of Power Sources* **2012**, *215*, 248. [[Crossref](#)]
 79. Meddings, N.; Henrich, M.; Overney, F.; Lee, J. S.; Ruiz, F.; Napolitano, E.; Seitz, S.; Hinds, G.; Gaberscek, M.; Park, J.; Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review. *Journal of Power Sources* **2020**, *480*, 228742. [[Crossref](#)]
 80. Günter, F. J.; Habedank, J. B.; Schreiner, D.; Neuwirth, T.; Gilles, R.; Reinhart, G.; Introduction to electrochemical impedance spectroscopy as a measurement method for the wetting degree of lithium-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society* **2018**, *165*, A3249. [[Crossref](#)]
 81. Raijmakers, L. J. H.; Danilov, D. L.; Van Lammeren, J. P. M.; Lammers, M. J. J.; Notten, P.H. L.; Sensorless battery temperature measurements based on electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 539. [[Crossref](#)]
 82. Moreto, J. A.; Marino, C. E. B.; Bose Filho, W. W.; Rocha, L. A.; Fernandes, J. C. S.; SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication. *Corrosion Science* **2014**, *84*, 30. [[Crossref](#)]
 83. Kendig, M. W.; Mansfeld, F.; AC electrochemical impedance of a model pit. *Journal of the Electrochemical Society* **1982**, *129*, C318. [[Crossref](#)]
 84. Gerengi, H.; Anticorrosive Properties of Date Palm (Phoenix dactylifera L.) Fruit Juice on 7075 Type Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 12835. [[Crossref](#)]
 85. Charitha, B. P.; Chenan, A.; Rao, P.; Enhancement of Surface Coating Characteristics of Epoxy Resin by Dextran: an electrochemical approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 1137. [[Crossref](#)]
 86. Matějovský, L.; Macák, J.; Pospíšil, M.; Baros, P.; Stas, M.; Krausová, A.; Study of Corrosion of Metallic Materials in Ethanol–Gasoline Blends: application of electrochemical methods. *Energy & Fuels* **2017**, *31*, 10880. [[Crossref](#)]
 87. Karthega, M.; Raman, V.; Rajendran, N.; Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank's solution. *Acta Biomaterialia* **2007**, *3*, 1019. [[Crossref](#)]
 88. Little, B. J.; Blackwood, D. J.; Hinks, J.; Lauro, F. M.; Marsili, E.; Okamoto, A.; Rice, S. A.; Wade, S. A.; Flemming, H. C.; Microbially influenced corrosion—Any progress? *Corrosion Science* **2020**, *170*, 1. [[Crossref](#)]
 89. Telegdi, J.; Shaban, A.; Vastag, G.; Biocorrosion-Steel. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* **2018**, *7*, 28. [[Crossref](#)]
 90. Kumar, A.; Sol gel synthesis of zinc oxide nanoparticles and their application as nano-composite electrode material for supercapacitor. *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1*, 1. [[Crossref](#)]
 91. Purkait, T.; Singh, G.; Kumar, D.; Singh, M.; Dey, R. S.; High-performance flexible supercapacitors based on electrochemically tailored three-dimensional reduced graphene oxide networks. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 1. [[Crossref](#)]